

УДК 543.423:546.91

## РАЗРАБОТКА УНИФИЦИРОВАННОЙ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ПЛАТИНОИРИДИЕВЫХ СПЛАВОВ

*И.Б.Курбатова, М.Д.Лисиенко, Е.Ю.Петреева*  
ОАО "Екатеринбургский завод обработки цветных металлов"  
620014, Екатеринбург, пр.Ленина, 8  
triod@r66.ru

Предложена унифицированная эмиссионно-спектрометрическая методика определения серебра, золота, меди, железа, никеля, свинца, палладия, родия, сурьмы, олова и цинка в платиноиридиевых сплавах, содержащих до 30 % иридия. Для построения градуировочных зависимостей использовали ГСО состава аффинированной платины, что повысило достоверность результатов анализа. Оценены показатели точности методики, для большинства элементов они не уступают аттестованным характеристикам МКХА платины.

**Курбатова Ирина Борисовна – руководитель лаборатории спектрального анализа ОАО «ЕЗ ОЦМ».**

**Область научных интересов: эмиссионный спектральный анализ благородных металлов и сплавов на их основе.**

**Автор 25 публикаций.**

**Лисиенко Мария Дмитриевна – инженер лаборатории спектрального анализа ОАО «ЕЗ ОЦМ».**

**Область научных интересов: эмиссионный спектральный анализ благородных металлов и сплавов на их основе.**

**Автор 6 публикаций.**

**Петреева Елена Юрьевна – инженер лаборатории спектрального анализа ОАО «ЕЗ ОЦМ».**

**Область научных интересов: эмиссионный спектральный анализ благородных металлов и сплавов на их основе.**

**Автор 3 публикаций.**

Важными объектами анализа спектральной лаборатории ОАО Екатеринбургского завода обработки цветных металлов являются платиновые сплавы, содержащие от 5 до 30 % иридия. Согласно техническим условиям [1], в них контролируются примеси, приведенные в табл. 1.

Ранее в лаборатории существовало несколько спектрографических методик анализа этих сплавов. По аттестованной на заводе методике выполнения измерений (МВИ) анализ проводили методом глобальной дуги, позволяющей определять все перечисленные в табл. 1 примеси, а также марганец, фосфор и кадмий. Градуировку при анализе сплавов ПЛИ-5 и ПЛИ-10 выполняли по стандартным образцам предприятия (СОП) состава сплава ПЛИ-5, а в сплавах состава ПЛИ-15 и ПЛИ-25 - по СОП состава ПЛИ-25. Анализ технических ПЛИ-5 – ПЛИ-30 на четыре примеси (Pd, Rh, Au, Fe) проводили, включая металл электродом дуги, при этом градуировку вели по СОП соответствующего им состава.

К настоящему времени имеющийся запас СОП состава платиноиридиевых сплавов практически исчерпан, а восстановить его оказалось экономически не целесообразно, тем более, что из-за сложности перевода этих сплавов в раствор [2] возникают значительные трудности при аттестации компактных плавленых СО способом меж-

лабораторного эксперимента. В качестве альтернативного метода контроля состава сплавов рассматривали масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой, но при этом также требуется

предварительное разложение проб, что существенно ограничивает применимость метода.

Все сказанное, а также полная модернизация лаборатории путем внедрения на спектральную

Таблица 1

Химический состав платиноиридиевых сплавов

МАРКИ	НД	Химический состав, %						
		Платина	Иридий	Pd+Rh+Au	Fe	Si	Pb	Au
ПлИ-5	ГОСТ 13498	94,7-95,3	4,7-5,3	0,15	0,04	-	-	-
ПлИ-10		89,7-90,3	9,7-10,3			-	-	-
ПлИ-15		84,6-85,4	14,6-15,4			-	-	-
ПлИ-17,5		82,1-82,9	17,1-17,9			-	-	-
ПлИ-20		79,5-80,5	19,5-20,5			-	-	-
ПлИ-25		74,0-76,0	24,0-26,0			-	-	-
ПлИ-30		69,0-71,0	29,0-31,0			-	-	-
ПлИ 950-50юв	ТУ 48-1-180	95,0-95,5	остальное		0,04	0,009	0,015	0,05
ПлИ дав.		по разности Ir+Σпримеси	без норм.	Определяют без нормирования Pd, Rh, Au, Fe, Ag, Si, Sn, Al, Sb, Cu, Zn, Ni				

аппаратуру многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров (МАЭС) предопределило постановку задачи этой работы - создание унифицированной эмиссионно-спектрометрической методики количественного химического анализа (МКХА), позволяющей по единому комплексу СО анализировать платиноиридиевые сплавы различного состава.

Разработку унифицированной МКХА осуществляли на спектральной установке, в состав которой входили модернизированный анализатор МАЭС квантометр НА-12 фирмы "BAIRD" с рабочим спектральным диапазоном от 220 до 460 нм, покрываемом 12 линейками твердотельного детектора, и дуговой среднечастотный генератор "Везувий". Основные операционные условия разрабатываемой методики соответствовали условиям ранее аттестованной и внедряемой в качестве государственного стандарта методики определения примесей в платине, которая является основным компонентом сплавов. Эта методика была выбрана еще и потому, что в лаборатории имеется два комплекта стандартных образцов платины, аттестованных в ранге ГСО (7003-93 и 7351-97). Условия возбуждения спектров - непрерывная глобульная дуга силой тока 12 А, масса навески металла 100 мг, время экспозиции 60 с.

Известно, что спектр эмиссии иридия сложен и слабо изучен, а таблицы спектральных линий [3] не содержат сведений о мало интенсивных линиях, проявляющихся в спектрах сплавов. Поэтому теоретически спрогнозировать пригод-

ность линий примесей для выполнения определений оказалось практически невозможно. Графический способ представления спектра и возможность совмещения спектров различных проб на одном графике, реализованные в программе "АТОМ", позволили довольно легко из большого количества линий, используемых при анализе платины, выбрать в качестве рабочих относительно свободные от наложения спектра иридия. На рис. 1 и 2 приведены примеры совмещения на одном графике спектров чистой платины и сплава состава ПлИ-30. Отчетливо видно, что линия палладия 292,249 нм свободна от наложений и может быть выбрана в качестве аналитической, в то время как использовать линию никеля 303,793 нм для анализа платиноиридиевых сплавов невозможно.

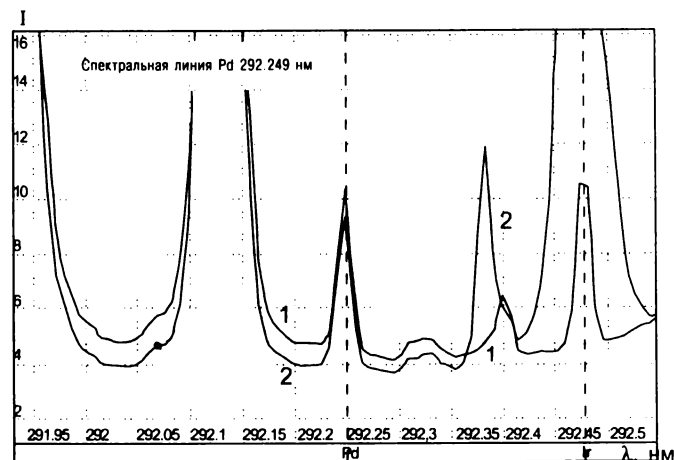


Рис. 1. Спектры платины (1) и сплава ПлИ-30 (2) в окрестности спектральной линии палладия 292,249 нм

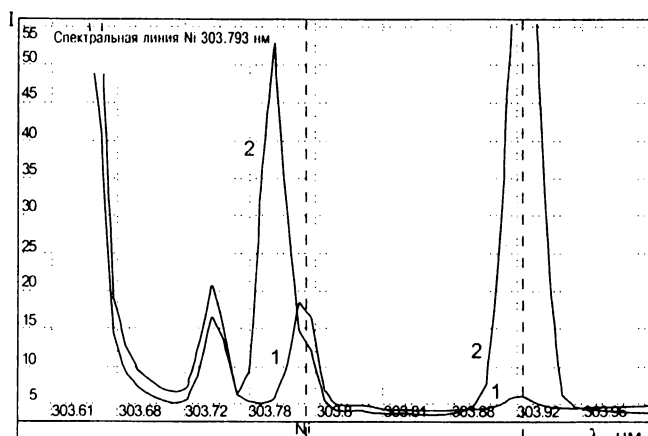


Рис. 2. Спектры платины (1) и сплава ПЛИ-30 (2) в окрестности спектральной линии никеля 303,793 нм

Способы измерения интенсивности исследуемых спектральных линий и фона приведены в табл.2. Наш опыт показал, что в подавляющем

большинстве случаев лучшим видом аналитического сигнала является площадь, особенно для интенсивных линий, подверженных самопоглощению, или интеграл, вычисленный по 3 диодам. Поиск границ пика осуществляли автоматически с использованием критерия максимума площади. Значение фона, которое учитывали при расчете интенсивности линии, определяли под максимумом пика, если в окрестности не было сильных мешающих линий. В противном случае выбирали меньшее из значений интенсивности, отвечающих граничным точкам пика.

При разработке методики исследования выполняли, рассматривая крайний случай - сплав с наибольшим содержанием иридия ПЛИ-30, чтобы затем выбранные условия распространить на все другие сплавы.

Таблица 2

Способы измерения интенсивности спектральных линий и фона

Элемент	Длина волны спектральной линии, нм	Способ измерения интенсивности	Способ измерения фона
Серебро	338,289	площадь	под максимумом
Алюминий	256,798	интеграл 3 диода	под максимумом
	309,2708	площадь	под максимумом
Золото	312,28	площадь	справа
Медь	222,778	интеграл 3 диода	минимальное из двух значений: слева от точки, усредненное по 2 диодам справа от точки, усредненное по 2 диодам
Железо	302,1073	интеграл 3 диода	справа усредненное по 2 диодам справа от точки
Никель	313,41	интеграл 3 диода	минимальное из двух значений: слева от точки, усредненное по 2 диодам справа от точки, усредненное по 4 диодам
Свинец	280,2	интеграл 3 диода	слева
Палладий	292,249	интеграл 3 диода	под максимумом
	325,878	площадь	под максимумом
Родий	312,37	интеграл 3 диода	под максимумом
Сурьма	231,147	интеграл 3 диода	справа
Кремний	250,6897	интеграл 3 диода	справа
	251,9202	интеграл 3 диода	под максимумом
Олово	286,333	интеграл 3 диода	минимальное из двух значений: слева от точки, усредненное по 2 диодам справа от точки, усредненное по 2 диодам
Цинк	334,502	площадь	под максимумом

Сравнение кривых испарения примесей из платины и сплава ПЛИ-30 показало, что подавляющее большинство примесей не меняют характер своего выгорания в присутствии иридия и за

время 60 с практически полностью испаряются из навески. На рис.3 в качестве примера приведены кривые испарения родия из платины и платиноиридиевого сплава. Такой характер поступ-

ления элементов в разряд можно объяснить тем, что увеличение содержания иридия, температура кипения которого выше ( $4400^{\circ}\text{C}$ ), чем платины ( $4100^{\circ}\text{C}$ ) [4], практически не изменяет термических характеристик глобулы. Об этом свидетельствуют и одинаковые абсолютные интенсивности спектральных линий платины в спектрах

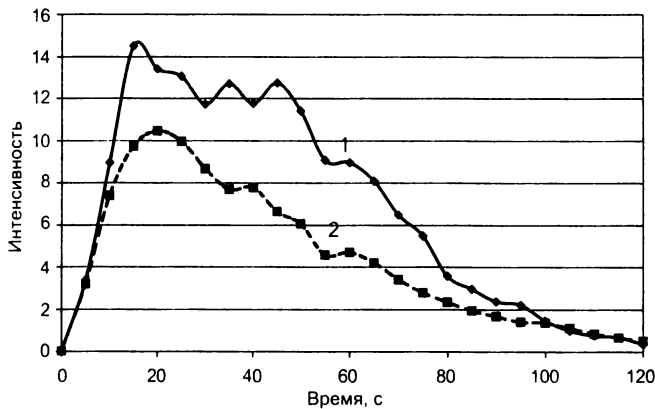


Рис. 3. Кривые испарения родия из платины (1) и платиноиридиевого сплава (2)

Наибольшие изменения в характере выгорания при изменении состава наблюдаются для

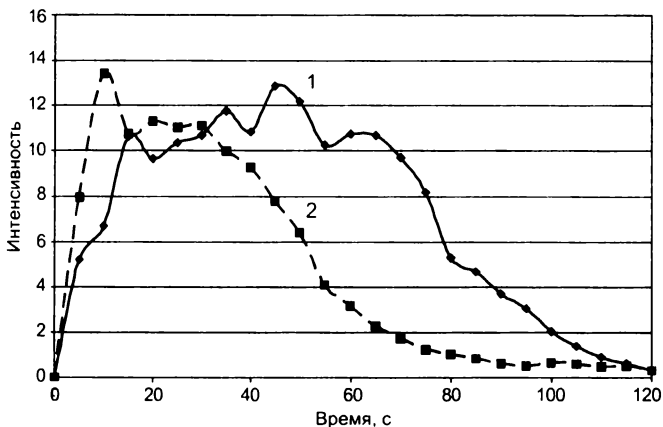


Рис. 4. Кривые испарения алюминия из платины (1) и платиноиридиевого сплава (2)

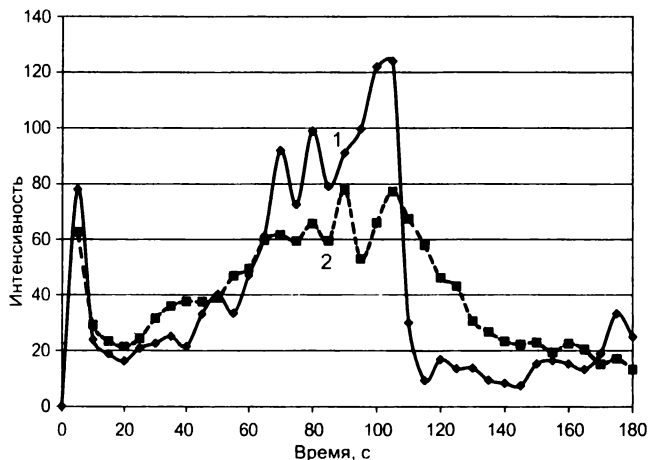


Рис. 5. Кривые испарения кремния из платины (1) и платиноиридиевого сплава (2)

Для этих элементов с увеличением концентрации иридия происходит ускорение поступления в разряд, что приводит к возрастанию интенсивности их спектральных линий и, как следствие, завышению результатов измерений. Ускорение испарения алюминия и кремния, возможно, связано с образованием их соединений с платиной, которые быстрее разрушаются в присутствии иридия.

Уточнение выбранных условий измерений провели в ходе оценки показателей точности (правильности, прецизионности) предложенной методики. Для этого использовали аттестованные смеси состава ПЛИ-30, которые готовили, помещая на электрод по 70 мг ГСО платины (7003-93, комплект СОПл-21) и 30 мг ГСО иридия (7292-96, комплект СОИ-22). Так были приготовлены два вида смесей, отличающихся по концентрации примесных компонентов, относительные погрешности аттестованных значений  $\Delta_{\text{ат}}$  приведены в табл. 3. При анализе градуировку проводили по ГСО состава платины (комплект СОПл-21). Показатели точности рассчитали по МИ 2335 (метод с помощью набора образцов для оценивания), обработав десять результатов анализа, полученных по трем параллельным определениям [5].

Для всех элементов, кроме серебра, свинца и цинка, была изучена возможность определения по абсолютным и относительным значениям интенсивности. В качестве элемента сравнения была выбрана основа сплавов - платина, причем вместо линии Pt 228,048, примененной в методике анализа аффинированной платины, но имеющей наложение с линией Ir 228,057, использовали линию Pt 244,263. Оказалось, что платина в качестве элемента сравнения не подходит для определения всех элементов, кроме родия - все показатели точности результатов оказались хуже по сравнению с полученными при измерении абсолютных интенсивностей. Это объясняется тем, что линия платины не гомологична спектральным линиям определяемых примесей.

Оценки показателей точности результатов, полученные при использовании рабочих аналитических линий, представлены в табл. 3. Для всех приведенных линий математическое ожидание систематической составляющей погрешности оказалось незначимо на фоне случайного разброса, что проверено с применением критерия Стьюдента [5]. Значения относительного показателя повторяемости  $\sigma_r$  изменяются от 5 (для палладия) до 30 % (для серебра). Значения относительного показателя промежуточной прецизионности  $\sigma_{\text{пк}}$  составляют от 5 (для палладия и сурьмы) до 31 %

отн. (для серебра). Показатель точности результатов анализа, полученных при реализации методики в лаборатории  $\Delta_n$ , изменяется от 10,5 % (для палладия) до 64 % (для серебра). Худшие метрологические характеристики определения се-

ребра можно объяснить сильным самопоглощением единственной пригодной для работы аналитической линии, и, как следствие, малым углом наклона градуировочного графика.

Таблица 3

Показатели точности МКХА

Определяемый элемент	Аналитическая линия - линия сравнения	Массовая доля, %	$\Delta_{ac}$ , %	$\sigma_r$ , %	$\sigma_{Rn}$ , %	$\Delta_n$ , %
Серебро	338,289 - Нет	0,00098	9	30	30	64
		0,0055	2,7	17	18	38
Золото	312,28 - Нет	0,0221	2,3	16	9	19
		0,00378	2,9	9	7	15
Медь	222,778 - Нет	0,0057	1,9	7	6	13
		0,00113	4	7	7	35
Железо	302,1073 - Нет	0,023	2,2	7	10	20
		0,0050	4	10	10	20
Никель	313,410 - Нет	0,0114	2,6	11	9	18
		0,0022	9	6	8	20
Свинец	280,2 - Нет	0,011	2,6	12	12	25
		0,0019	7	15	10	23
Палладий	292,249 - Нет	0,0222	2,3	5	5	10
		0,00392	4	85	9	19
	325,878 - Нет	0,0222	2,3	11	9	19
		0,00392	4	8	5	12
Родий	312,37 - Pt 244,263	0,0227	4	10	16	32
		0,0044	7	12	21	44
Сурьма	231,147 - Нет	0,00561	3	6	5	11
		0,00104	13	5	9	23
Олово	286,333 - Нет	0,0054	4	7	7	15
		0,00094	9	13	7	17
Цинк	334,502 - Нет	0,01099	2,2	14	11	26
		0,00186	6	16	14	33

Оцененные значения показателей точности для большинства элементов не уступают аттестованным характеристикам МКХА платины. Лишь для родия показатель точности результатов анализа, полученных при реализации методики в лаборатории, превысил аналогичную характеристику МКХА платины. Это связано с тем, что свободная от спектральных наложений основных компонентов сплава аналитическая линия Rh 312,37 нм малоинтенсивна.

В настоящее время определение алюминия и кремния по данной методике выполнять невозможно. Как видно из табл. 4, для этих элементов результаты анализа, полученные по разным аналитическим линиям, оказались завышенными почти в 2 раза. Применение платины в качестве

элемента сравнения не позволило сгладить эти эффекты.

Попытки изменить выгорание алюминия и кремния путем введения на электрод химически активного буфера – фторида висмута, не привели к положительным результатам, тем более, что эта добавка еще более усложняет спектр пробы, а также неблагоприятно сказывается на стабильности горения дуги. Мы планируем дальнейшую работу по совершенствованию методики, направлениями которой будут выбор оптимального времени экспонирования спектра (метод спектральных энергий), а также изучение корреляции между содержанием иридия и интенсивностями линий алюминия и кремния с целью перехода к методу многомерных градуировок [6].

Таблица 4

Результаты определения алюминия и кремния

Определяемый элемент	Аналитическая линия - линия сранения	Введено, %	Найдено, %
Алюминий	256,798– Нет	0,011	0,017
		0,0023	0,0024
	256,798– Pt 244.263	0,011	0,019
		0,0023	0,0029
	309,271 - Нет	0,011	0,017
		0,0023	0,0031
	309,271 - Pt 244.263	0,011	—
		0,0023	0,0035
Кремний	250,69 - Нет	0,012	0,026
		0,0026	0,0051
	250,69 - Pt 244.263	0,012	0,030
		0,0026	0,0060
	251,92 - Нет	0,012	0,026
		0,0026	0,0054
	251,92 - Pt 244.263	0,012	0,029
		0,0026	0,0062

Таким образом, в результате работы предложена методика определения ряда примесей в платиноиридийных сплавах, главной особенностью которой является градуировка прибора по комплексу стандартных образцов состава аффинированной платины. Использование ГСО состава повышает достоверность результатов анализа. Немаловажным положительным итогом внедрения этой методики является экономия драгоцен-

ных металлов и, особенно, их стандартных образцов, так как анализ редко ходящих сплавов можно совместить с постоянно проводимым анализом платины.

Следует отметить, что выполненная работа трудоемка, и осуществить ее иными, чем с применением анализатора МАЭС, средствами было бы практически невозможно.

## ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 13498-79. Платина и платиновые сплавы. Марки. М.: Изд-во стандартов, 1980.
- Пробоотбирание и анализ благородных металлов. Справочник / Под ред. И.Ф.Барышникова. М.: Металлургия, 1978.
- Зайдель А. Н. Таблицы спектральных линий / А.Н.Зайдель, В.К.Прокофьев, С.М.Райский и др. М.: Наука, 1969. 784 с.
- Эмсли Дж. Элементы. Справочник. М.: Мир, 1993. 256 с.
- МИ 2335-2003. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. Екатеринбург, 2003.
- Васильева И.Е. Градуировка методик атомно-эмиссионного анализа с компьютерной обработкой спектров / И.Е.Васильева, А.М.Кузнецов, И.Л.Васильев, Е.В. Шабанова // Журн. аналит. химии. 1997. Т.52, № 12. С.1238-1248.

\* \* \* \* \*

## DEVELOPMENT OF THE UNIFIED PLATINUM- IRIIDIUM ALLOYS ANALYSIS METHOD

I.B.Kurbatova, M.D.Lislenko, E.Yu.Petreeva,

*The unified emission-spectrometric method of determination silver, gold, copper, iron, nickel, lead, palladium, rhodium, antimony, tin and zinc in platinum-iridium alloys (containing up to 30 % of iridium) is offered. For construction calibration curves certified reference materials of pure platinum utilized. It has increased validity of results of the analysis. Estimated precision values of the method for the majority of elements do not concede to the certificated characteristics of a method of quantitative chemical analysis of platinum.*